

氏 名	高 重 真 男
生 年 月 日	
本 籍	山 口 県
学 位 の 種 類	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 615 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	ナイロン系チューブラー二軸延伸フィルム成形の動的解析と物性評価
論文審査委員(主査)	山田 敏郎 (工学部・教授)
論文審査委員(副査)	宮岸 重好 (工学部・教授) 田村 和弘 (工学部・教授) 金井 俊孝 (自然科学研究科・教授) 石原 伸英 (自然科学研究科・教授)

学 位 論 文 要 旨

The analysis of stretching behaviors for a double bubble tubular film process for nylon6 was investigated. This report discussed five topics. Relationship between process conditions and film stretching stresses; deformation pattern during double bubble process, birefringence and film thickness uniformity; and scale-up rule for double bubble tubular film process. The optimum stretching stress during the double bubble tubular film process exists. The bubble breaks over 130MPa and bubble is unstable below stress 60 MPa. In the optimum conditions, the stretched film uniformity was twice worse than non-stretched film one. In the observation of the bubble sample through the polarizing plates, deformation pattern showed the equality of deformation. In order to obtain the uniform physical properties of film, it is important to produce the film with uniform thickness. Film thickness uniformity can be improved when stretching stress is high and bubble stability is good.

It is found that the scale up rule which was set up theoretically is applicable to predict the physical properties and bubble stability for large scale double bubble tubular film process once the same process is carried out by using the small scale machine and a small amount of resin.

This report is to discuss the bowing phenomenon and the sag elimination tension, too. The bowing phenomenon does not occur in the heat set of triple bubble tubular process. It is possible to reduce the bowing distortion when thermosetting is carried out in a two step tenter process. The bowing distortion and the sag elimination of tension have proportional connection.

This report discussed the stretching stability and physical properties for biaxially oriented nylon6/MXD6 blending film, too. The film blended between

20% and 40% as MXD6 blend ratio has the property of easy straight line cut. It is found that the plate-like cylinder structure was formed in the observation of TEM. The blending film keeps the compatible performance of strength and easy tear property.

近年、プラスチックフィルムの用途は多様化しており、その要求性能は年々厳しくなっている。それに伴い、高度な製膜技術の開発が要求され、特にプラスチックフィルムの優れた特性を発現させることに寄与する延伸技術の開発が求められている。二軸延伸技術に代表されるプラスチックフィルムの製膜技術に関する研究は、大規模な研究設備を必要とするため、基礎的な研究に留まり、生産プロセスに適用できる実用レベルの研究はあまり行われておらず、プラスチックフィルムの製膜技術は、これまでのところ経験と勘に頼っているのが現状である。プラスチックフィルムとしては、その用途により数多くの樹脂が用いられている。二軸延伸された代表的なプラスチックフィルムとして、ナイロン6フィルムがある。ナイロン6フィルムは、強靱性、耐ピンホール性、耐磨耗性、ガスバリアー性、耐熱・耐寒性等に優れており、包装用途に主に用いられている代表的なプラスチックフィルムである。

二軸延伸フィルムの製造方法は、Tダイ押出成形によるフラット法延伸と、円形ダイ押出成形によるチューブラー法二軸延伸（インフレーション法）の二つに大別できる。ここでは同時二軸延伸に代表されるチューブラー延伸法による二軸延伸ナイロンフィルムの成形技術に関しての実験解析を行った。

広義のチューブラー技術としてはインフレーションフィルム成形技術から始まる。インフレーション成形に関する解析は金井らにより集大成され、理論解析手法を用いて成形性、スケールアップ技術を確立している。しかし、延伸技術としてのチューブラー法二軸延伸技術での解析は遅れていた。そこで、市場における需要の多いナイロンフィルムに関して、チューブラー法二軸延伸の成形性評価を軸に延伸応力、変形挙動解析、並びにスケールアップ化を実機で実証した。

プラスチックフィルムの二軸延伸時に発生する問題点の諸例として、延伸成形途上でのバブルの破袋、横揺れなどの成形安定性の課題、フィルムの幅方向における物性差の原因や最終製品のフィルム取幅に影響を与えるボーイング現象、フィルム巻取り工程や印刷・ラミ等の二次加工時に発生するシワや平面性の原因となる厚みムラ等が上げられる。特にナイロンフィルムにとって重要である。また小型機で確認された成形性・性能が大型実機へ移行させるために更に大きな技術的課題が存在する。このためにもスケールアップ技術は実生産レベルでは重要な課題であり、技術確立が望まれている。

以下にその結論を示す。

チューブラー二軸延伸装置をFig.1に示す。樹脂の溶融・押出工程、水冷原反成形工程、加熱延伸工程、熱固定工程、巻取工程に区別できる。検討には宇部興産製ナイロン6を用いた。本研究はチューブラー二軸延伸技術におけるブラックボックス部を解明し、良好な製品を安定して生産するための技術検討について記載する。

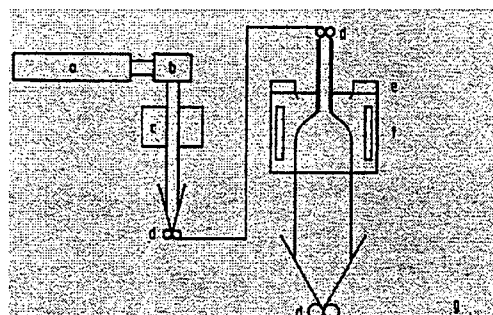


Fig.1. Schematic view of double bubble tubular process

(1) チューブラー二軸延伸ナイロンの延伸変形挙動解析

チューブラー法二軸延伸ナイロンフィルムの延伸応力解析、延伸変形挙動の実験解析結果を示す。密閉されたチューブラー法二軸延伸装置ではあるが、内部圧力をデジタルマノメーターで計測できる様に工夫し、延伸応力の算出を可能とした。また加熱炉等により変形状況を視覚的に観察評価ができないという制約があったが、延伸途上のバブル停止サンプルを採取して延伸変形挙動を定量的に解析できるようにした。各種延伸条件の影響度を定量的に評価した。

Fig.2に延伸応力の延伸条件依存性を示す。評価の結果、二軸延伸には適正延伸応力範囲が存在することが判明した。60MPa以下では延伸が不安定になり、130MPaを超えると延伸破袋を生じ易くなる。

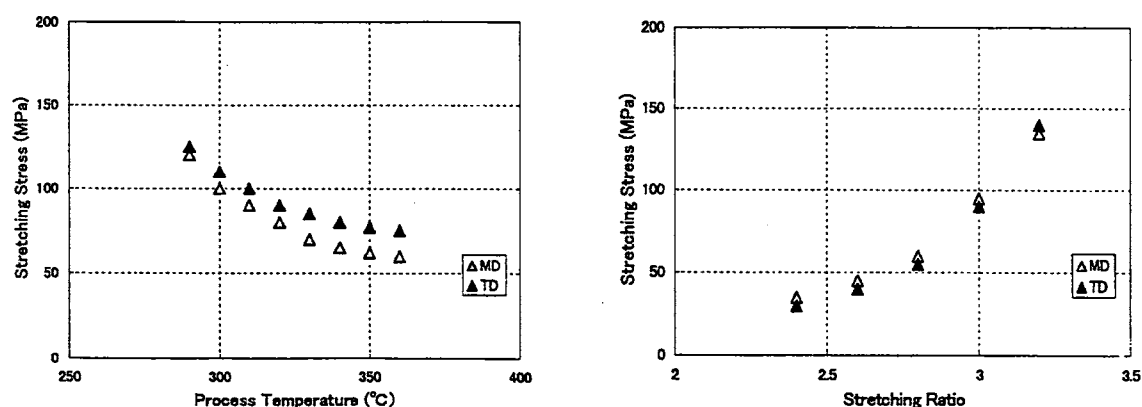


Fig.2. Relationship between stretching stress and stretching conditions

Fig.3にバブル延伸変形過程での延伸倍率変化パターンを示す。

TDの倍率増加が緩やかであるのに対して、MDの倍率増加は急激に起こり、延伸後すぐに目標倍率まで到達する。延伸速度条件が変わると大きく異なる変形の仕方を示した。

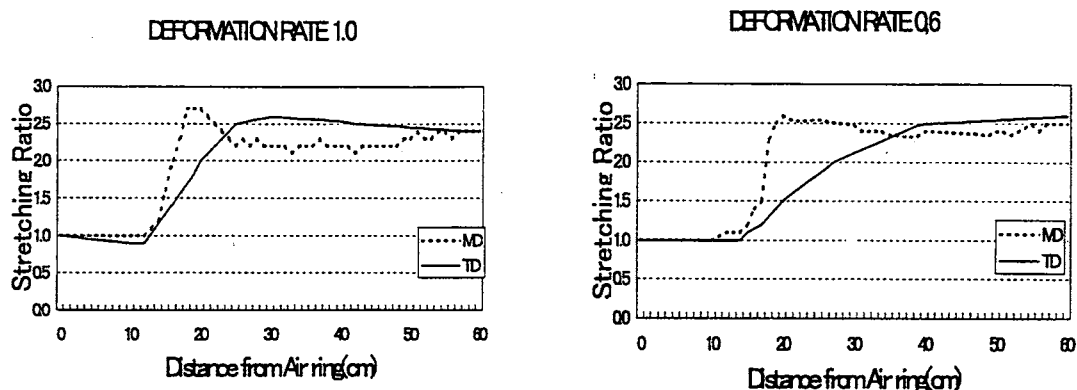


Fig.3. Relationship between stretching ratio pattern and deformation rate

このことは複屈折や偏光板観察評価からも実証された。チューブラー法二軸延伸成形では変形領域を短い領域で終了させることが、成形安定性、厚み精度等で重要であることを明らかにした。

(2) チューブラー二軸延伸ナイロンのスケールアップ技術

小型機の成形技術を用いて大型実機を設計製作するためのスケールアップ技術の検討をインフレーション成形技術で得られたスケールアップ則を基本として、延伸応力解析をベースに実験した。ダイスの径と押出量を変化させて検討した結果、延伸速度変化品の延伸応力交差点を利用した評価において、径の二乗と厚みの一乗に比例することが判明し、Table 1 に示す厚みに比例し、バブル径の二乗に比例することを、延伸応力評価結果より確認し、スケールアップ則の成立を実証した。

Table .1. Scale-up Rule

Diameter	Thickness	Out put rate	σ_{MD}	σ_{TD}
R_0	H	Q	1	1
$K R_0$	$L H$	Q	$1 / K^2 L$	$1 / K^2 L$
$K R_0$	$L H$	$K^2 L Q$	1	1

更に 実際の大型実機を用いてスケールアップ則に従って、条件設定をして成形評価した結果、延伸成形性、延伸応力、延伸変形挙動、複屈折、結晶形態、フィルム物性等で再現され、スケールアップ則の適応性が実証された。

(3) チューブラー二軸延伸ナイロンの厚み精度評価

フィルムの厚み精度の支配要因である各種延伸条件及び原反厚み精度の影響について詳細に調べた。また厚み精度の変化に伴って生じる実延伸倍率の変化による局所物性への影響も定量化した。

Fig.4 に示すように、延伸温度を低くする、または延伸倍率を増す程、厚み精度は向上する。つまりバブル破袋の生じない限りで延伸応力の高い条件下で厚み精度が向上化することが実証した。また Fig.4 に示すように原反フィ

ルムの厚み精度が悪化すると 延伸後のフィルムの厚み精度も悪化する。位置対応での厚み精度評価を行なったところ回帰係数つまり増幅率が約 2.0 となることが判明し、原反フィルムの厚み精度の重要性をあらためて認識した。また局所延伸倍率に伴い巾方向での物性が変化するため、厚み精度の向上は物性の均一化のためにも重要であることを明らかにした。

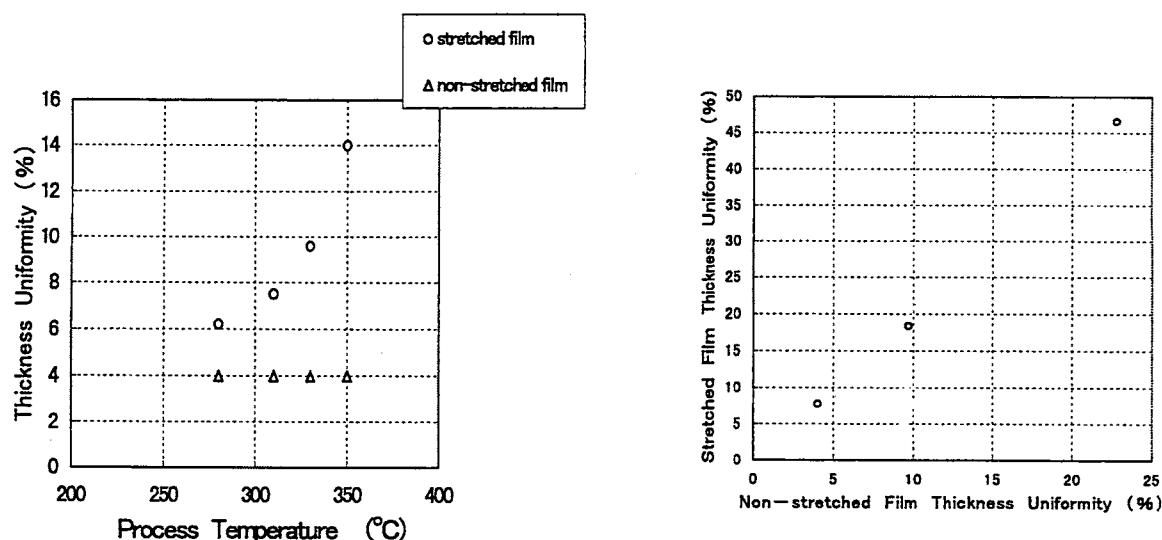


Fig.4. Relationship between thickness uniformity and process conditions

(4) チューブラー二軸延伸ナイロンのボーイング現象解析

二軸延伸・熱固定に伴って宿命的に発生するボーイング現象の実態把握を行った。熱処理温度が高くなる程、ボーイング率は増加し、弛緩率が増加すると比例してボーイング率が増加した。更にチューブラー延伸直後及びチューブラー熱処理後ではボーイング現象は発生しなかった。チューブラー法二軸延伸におけるボーイング現象の実態を初めて明らかにした。

しかし、チューブ法熱処理ではレトルト用途などの高温処理の必要とされる用途では成形安定性に欠け、どうしてもテンター法熱処理が必要となり、二段法テンター熱処理を考案してボーイング率を低減化できることを明らかにした。

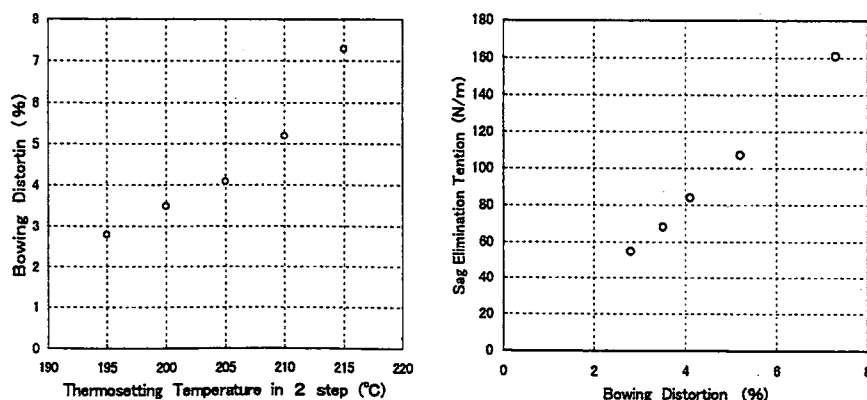


Fig.5. Relationship between bowing distortion and thermosetting conditions

更に次工程の印刷・ラミネート等の二次加工で影響するフィルムのタルミの発生原因を明確にするために、スリッター機を用いてタルミ消失張力の評価を行ない、ボーイング率との相関を評価した結果Fig.5に示すように両者は比例関係にあることが判明した。ナイロンフィルムの場合、他フィルムと異なり相対湿度の影響を敏感に受けるために湿度膨張係数と熱収縮率との相関を評価したところ比例関係にあることを証明した。つまりボーイング率を低減させることにより、タルミのレベルを改善できることを定量的に実証した。

(5) 易裂性二軸延伸ナイロンブレンドフィルムの開発

21世紀がバリアフリーの時代と言われる中、包装フィルム業界でのバリアフリー対策として、世界で初の直線カット性と強靱性を両立させた二軸延伸ナイロンフィルムの製膜技術確立し、その特殊機能の発現原理の解析を実施した。

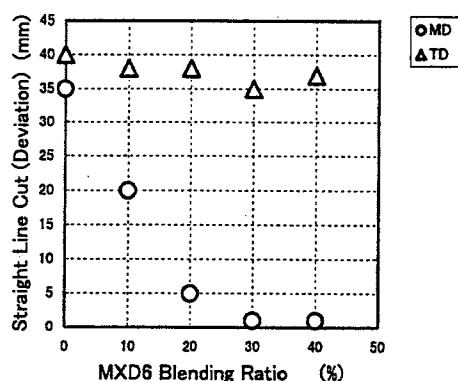


Fig.6. Relationship between straight line cut and MXD6 blending ratio

ナイロン6とMXD6の2元ブレンド系における配合率と成形性、性能の関係を評価した結果、Fig.6に示すように、MXD6の配合率を20%から40%に設定することにより、引裂抵抗が小さくかつ、MD方向に直線カット性を有するフィルムを作製できることを見つけ出した。

このフィルムを電子顕微鏡観察 (TEM)、並びに光散乱評価 (SALS) を用いて機能発現の構造評価を実施して機構を解明した。評価の結果、Fig.7に示すプレート状のシリンダー構造がMD方向に高度に配列していることが確認され。Fig.8でもブレンドによりTD方向のストリークが確認されMD方向に配列していることが実証された。これよりMXD6ドメイン構造が直線カット性を発現させていることが裏付けられバリアフリー化に対応した商品化の目処を得た。

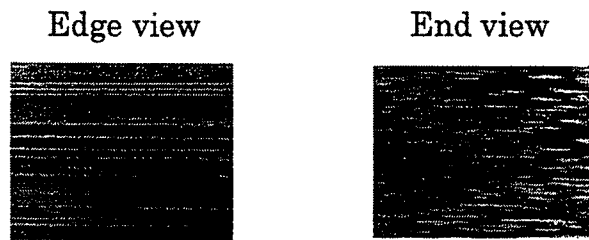


Fig.7. Observation of TEM

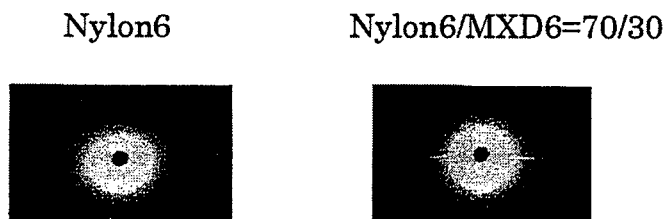


Fig.8. Observation of SALS

しかしMXD6の添加量が増加する程 フィルム厚み精度が悪化する事が判明した。これを解消すべく 事前混練原料にて対応した結果、偏肉精度は向上したが、過剰反応させると各種物性が大幅に低下することが判明し、混練時の反応レベルを制御する条件が判明し安定製膜の方向性を出した。

以上 重要な二軸延伸成形法でありながら詳細な解析がなされてなかった、チューブラー法二軸延伸成形法における各種変形挙動が確認され、良好な製品を製膜するための方向性が確認された。しかもブレンド延伸技術との組み合わせで世界初の直線カット性を有するナイロンフィルムの商品化が可能となり、医療や食品分野で社会に貢献できるようになった。

謝辞

本論文に収録した一連の研究の遂行及び論文をまとめるにあたり、多大なるご指導、ご鞭撻を賜りました、金沢大学工学部教授 山田敏郎博士 並びに 金沢大学工学部客員教授（出光石油化学樹脂テクニカルセンター 主幹研究員）の金井俊孝博士のご温情に深甚なる感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、終始変らぬご指導、ご鞭撻、ご教授を賜りました出光ユニテック代表取締役 市原博雄社長、出光ユニテック技術開発部長 辻一誠氏、出光ユニテック兵庫工場長 小野田俊信氏に心より感謝の意を表します。

また、本論文の査読と有益なご意見を賜りました、金沢大学工学部教授 宮岸重好博士、田村和弘博士、 金沢大学工学部客員教授 石原伸英博士に厚く

感謝の意を表します。

また、本論文の査読と有益なご意見を賜りました、アクロン工科大学教授 J. L. White 博士、東京工業大学工学部教授 鞠谷雄士博士、京都工芸繊維大学教授 柴山充弘博士に厚く感謝の意を表します。

なお、本研究の実験解析を行なうにあたり 各種ナイロン原料面での ご指導、ご協力を多数賜りました宇部興産株式会社、三菱ガス化学株式会社の方々に心からお礼申し上げます。

なお 本論文は、著者が出光石油化学製品研究所に在籍しつつ行ってきた一連の研究をまとめたものであり、本研究を遂行するにあたり、深いご理解を賜りました 出光石油化学製品研究所の諸先輩方に心から御礼申し上げます。

本研究の実験解析を行なうにあたり、御協力を頂きました、出光石油化学、出光ユニテックの関係各位に心からお礼申し上げます。

最後に、研究を続けるにあたり、暖かく励ましてくれた家族の支援に心から感謝いたします。

学位論文審査結果の要旨

高重氏より提出された学位論文に関して、各審査委員によって個別に審査を行うと共に、平成 16 年 1 月 27 日に開催された口頭発表の結果を踏まえて、同日に論文審査委員会を開催して協議を行った。その結果、以下のように判定した。

需要の伸びの大きい二軸延伸ナイロンフィルムの代表的な製造プロセスであるチューブラー二軸延伸成形プロセスについては、フィルムの延伸安定化、厚み精度の向上、大規模な商業生産設備へのスケールアップ技術などの課題が大きな問題となっている。本研究では、チューブラー二軸延伸成形における応力解析や変形挙動解析を実施して、そのメカニズムを明確にし、適正延伸応力範囲の存在や適正延伸変形挙動の存在を見出した。更には厚み精度やボーイング現象の解析を行い、改善の指針を明らかにした。そして、これらの研究成果を基に大型設備設計のためのスケールアップ則を提案し、このスケールアップ則が有効であることを立証した。更にナイロン 6 と MXD6 の 2 種類のナイロンを適正配合比率にて二軸延伸することにより、バリアフリー化に対応した、世界で初の直線カット性を有するナイロンフィルムの商品化を可能とした。また、同氏はこの発現機構を構造解析により明らかにした。

本研究成果は実用化され既に商業生産されているとともに、他社への特許ライセンス供与、技術ライセンス供与もされ、世界的に注目されている。一方、国際成形加工学会（PPS2003: アテネ）で Keynote Speaker を依頼されたように、氏の研究業績は高く評価されている。以上のように、本研究は、学術面のみならず、延伸フィルム成形の工業化に対する重要な指針を与え、当該分野に大きく寄与するものである。従って、本論文は博士（工学）の学位に値するものと判断する。